

121. Synthese von ‘Push-Pull’-Oligoacetylenen¹⁾²⁾

von Andreas Bartlome³⁾, Urs Stämpfli und Markus Neuenschwander*

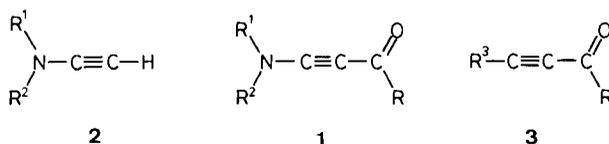
Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(1. VII.91)

Synthesis of ‘Push-Pull’-Oligoacetylenes

‘Push-pull’ triacetylenes **11a, b, c** as well as ‘push-pull’ tetraacetylene **13b** have been prepared by reaction of the corresponding trichloroene(oligo)ylamines **9** and **10** with 2 mol-equiv. of BuLi followed by acylation. The sequences (*Schemes 3 and 4*) are very simple and straightforward, they could in principle be applied to the synthesis of ‘push-pull’ pentaacetylenes **15** and hexaacetylenes **17** (*Scheme 5*). Main limitations are the moderate yields as well as the low thermal stability of push-pull oligoacetylenes.

1. Einleitung. – ‘Push-Pull’-Acetylene (**1**⁴⁾) sind seit mehr als 20 Jahren Gegenstand intensiver chemischer und spektroskopischer Untersuchungen [4]. Sie enthalten die Strukturelemente von Inaminen **2** und Propiolsäure-Derivaten **3** und weisen sowohl typische Eigenschaften von **2** wie von **3** auf: Analog zu Inaminen **2** [5] reagieren sie sehr leicht und oft quantitativ mit Elektrophilen wie Carbonsäuren. Allerdings sind die Säure-Addukte nicht stabil und gehen eine quantitative Umlagerung zu Enol-estern ein [6]. Da diese Enol-ester sehr selektiv mit Aminen bzw. mit der NH₂-Gruppe von Aminosäuren reagieren [7], haben sich PP-Acetylene als vielseitige Peptid-Reagenzien bewährt [8] [9]. Verglichen mit Propiolsäure-Derivaten ist die Tendenz zur *Michael*-Addition von Nucleophilen nur in reduzierter Form vorhanden [10]. Die extremen Ladungsdichteunterschiede der Acetylen-C-Atome von **1** widerspiegeln sich im Signallage-Unterschied der ¹³C-Resonanzen von **1** ($\Delta\delta \approx 30\text{--}35$ ppm).



Zur Synthese dieser polarisierten (C≡C)-Bindungssysteme bieten sich im wesentlichen drei Verfahren an: 1) Bromierung/Elimination von Enamin-Carbonyl-Verbindungen [11] [12]; 2) Acylierung von Lithio-inaminen [13], bzw. von Stannyl-inaminen [14]; 3) Halogenaustausch bei 3-Halogeno-propionsäure-Derivaten [15].

¹⁾ 24. Mitteilung über Aminoacryl-Derivate. 23. Mitteilung: [1].

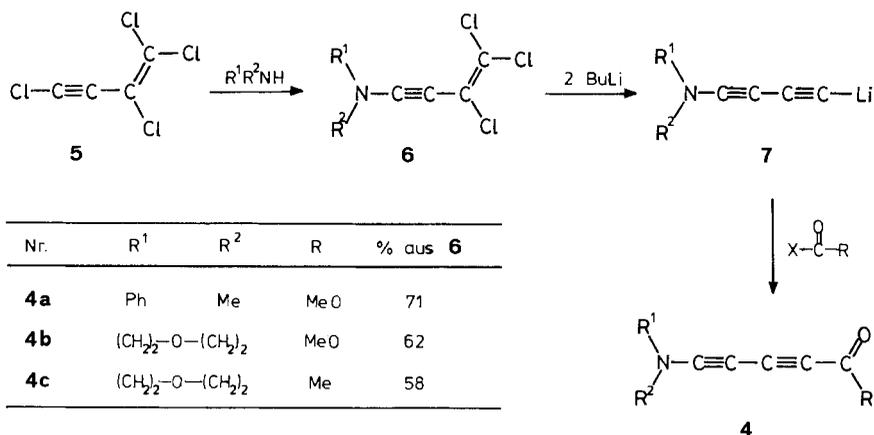
²⁾ Kurzmitteilung: [2].

³⁾ Teil der Dissertation [3].

⁴⁾ Im folgenden als PP-Acetylene abgekürzt; analog vgl. PP-Di, PP-Tri, PP-Tetraacetylene.

Die *Methode 1* basiert auf der leichten Zugänglichkeit der Olefine, welche bereits sowohl die Donator- wie die Akzeptor-Gruppe im Molekül enthalten: Durch Tieftemperatur-Bromierung und HBr-Elimination mittels starker Basen lassen sich zahlreiche PP-Acetylene mit hohen Ausbeuten gewinnen [11] [12]. *Methode 2* geht von Edukten aus, welche bereits das Inamin-System enthalten, sie erlaubt eine besonders elegante Variation der Acyl-Gruppe [13] [14]. Den kleinsten Anwendungsbereich hat bis heute *Methode 3* gefunden, bei welcher thermisch labile 3-Halogeno-propionsäure-Derivate im Sinne einer *Michael*-Addition/Elimination mit sekundären Aminen umgesetzt werden, sie würde prinzipiell eine breite Variation der Amino-Funktion erlauben [15].

Zahlreiche Versuche zeigten, dass *Methode 1* zur Synthese von PP-Diacetylenen **4** nur wenig geeignet ist [16]. Dagegen lassen sich die aus Perchloro-butenin **5** [17] mit Aminen recht schonend zugänglichen (3,4,4-Trichlorobut-3-en-1-ynyl)amine **6** sehr leicht mit 2 mol-equiv. BuLi zu den Lithio-diinylaminen **7** enthalogenieren. Damit sind nach *Schema 1* die Voraussetzungen zur synthetischen Anwendung von *Methode 2* gegeben, und die Acylierung der Lithio-Derivate **7** → **4** mittels Ac₂O, ClCOOMe, PhCOCl führt denn auch mit guten Ausbeuten zum Erfolg [18] [19]⁵⁾. Das Verfahren zeichnet sich durch schonende

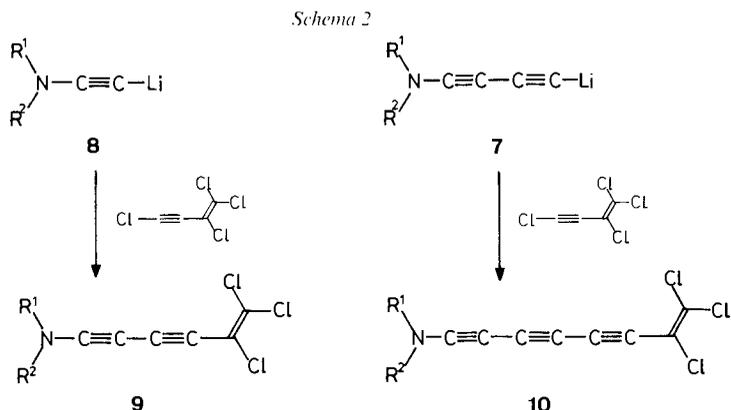
Schema 1. Synthese von PP-Diacetylenen **4**

Reaktionstemperaturen und eine besonders einfache Arbeitsweise aus. Nach der Umsetzung von Perchloro-butenin **5** mit 2 mol-equiv. des gewünschten sekundären Amins in THF bei 0° wird vom ausgefallenen Dialkylammonium-hydrochlorid abgenutscht und ohne Aufarbeitung bei -30° enthalogeniert (**6** → **7**) und acyliert (**7** → **4**).

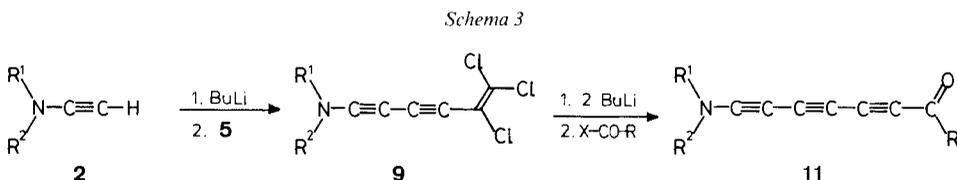
Dieses einfache Verfahren sollte sich nach *Schema 2* grundsätzlich zur Synthese von PP-Triacetylenen und PP-Tetraacetylenen heranziehen lassen. Voraussetzung dafür ist, dass die (Lithio-ynyl)amine **8** bzw. (Lithio-diinyl)amine **7** genügend nucleophil sind, so dass sich die Umsetzungen mit Perchloro-butenin **5** zu **9** bzw. **10** bewerkstelligen lassen. Wir berichten im folgenden über erfolgreiche Versuche zur Synthese von PP-Oligoacetylenen⁶⁾.

⁵⁾ Dagegen werden die (Lithio-diinyl)amine **7** bei der Umsetzung mit AcCl nicht acyliert, sondern protoniert.

⁶⁾ Nach uns [2] haben *Faul* und *Himbert* [20] das gleiche Verfahren zur Synthese eines weiteren PP-Triacetylen sowie einer PP-Tetraacetylen-Vorstufe verwendet.

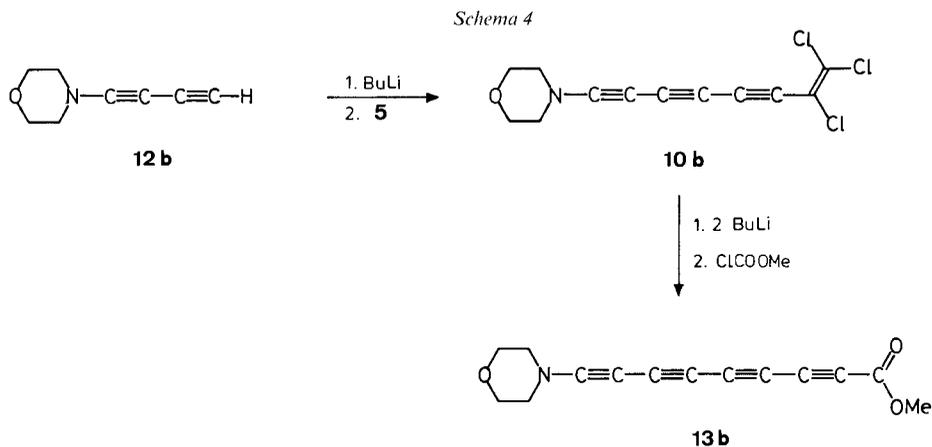


2. Synthese von 'Push-Pull'-Triacetylenen 11 sowie von 'Push-Pull'-Tetraacetylenen 13. – Unsere Versuche zeigen, dass PP-Triacetylene **11** in zweistufiger Synthese recht einfach aus Inaminen **2** zugänglich sind (Schema 3): In der ersten Stufe werden die Inamine **2a** bzw. **2b** in THF gelöst, bei -30° mittels BuLi deprotoniert und sodann bei -60° mit **5** umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten gewinnt man mit *ca.* 65% Ausbeute gelbe Kristalle der (5,6,6-Trichlorohex-5-en-1,3-diinyl)amine **9a, b**, welche deutlich stabiler sind als die analogen Vorstufen **6** von PP-Diacetylenen **4**. Sodann wird bei tiefer Temperatur (-50 bis -70°) mit 2 mol-equiv. BuLi enthalogeniert und gleich anschliessend durch Zugabe von ClCOOMe bzw. von Ac₂O acyliert. Wie bei den PP-Diacetylenen⁵⁾ ist AcCl als Acylierungsmittel ungeeignet. Die anfallenden PP-Triacetylene **11a-c** lassen sich nach Tieftemperatur-Chromatographie über desaktiviertes Al₂O₃ in Form gelber Kristalle mit mässigen Ausbeuten (**11a, 11c**) bis mittleren Ausbeuten (**11b**) isolieren. Alle PP-Triacetylene **11**, besonders aber das Keton **11c**, sind bei Raumtemperatur sowohl in kristalliner Form wie in Lösung recht labil.



Verbindungen 2, 9		
Nr.	R ¹	R ²
a	Ph	Me
b	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	

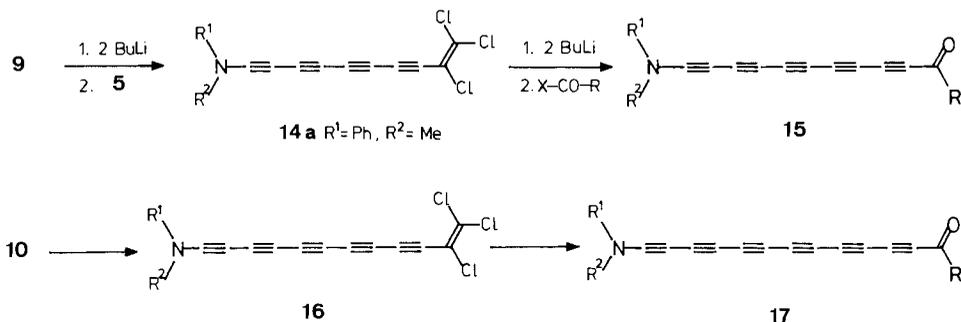
'Push-Pull' - Triacetylene 11				
Nr.	R ¹	R ²	R	% aus 9
11a	Ph	Me	MeO	26
11b	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂		MeO	57
11c	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂		Me	19



Nach *Schema 4* liess sich das erste PP-Tetraacetylen **13b** analog zu den PP-Triacetylenen **11** herstellen, nur wird anstelle der Inamine **2** das Diinamin **12b** eingesetzt: Durch Umsetzung mit BuLi lässt sich in THF bei -30° aus **12b** das entsprechende (Lithio-diinyl)amin **7b** generieren und bei -60° mit Perchloro-butenin **5** im Sinne einer Addition/Elimination zum 4-(7,8,8-Trichlorooct-7-en-1,3,5-triynyl)morpholin (**10b**) umsetzen. Die gelborangen Kristalle von **10b** sind bei Raumtemperatur recht stabil. Durch Umsetzung von **10b** mit 2 mol-equiv. BuLi wird bei -78° enthalogeniert und die (Lithio-tetra-inyl)amin-Zwischenstufe mit ClCOOMe acyliert. Nach Chromatographie über desaktiviertes Al_2O_3 und Tieftemperatur-Kristallisation gewinnt man gelborange Kristalle von **13b**. Das PP-Tetraacetylen **13b** ist in Lösung oberhalb von -20° unbeständig. Die Ausbeuten beider Schritte **12b** \rightarrow **10b** und **10b** \rightarrow **13b** sind mit 28% und 19% recht bescheiden.

3. Diskussion und Ausblick. – Unsere Versuche zeigen, dass PP-Triacetylene **11** und PP-Tetraacetylene **13** grundsätzlich nach einfachen Verfahren (*Schema 3* und *4*) zugänglich sind. Zentrale Schritte sind die erfolgreiche Umsetzung der (Lithio-inyl)amine **8** bzw. der (Lithio-diinyl)amine **7** mit Perchloro-butenin **5** sowie die nachfolgende Enthalogenierung/Acylierung **9** \rightarrow **11** bzw. **10** \rightarrow **13** der dabei erhaltenen Zwischenstufen **9** und **10**. Die Reaktion mit **5** bewirkt demnach letztlich eine Kettenverlängerung um zwei Acetylen-Einheiten. Ausgehend von **7** und **8** lassen sich folglich PP-Oligoacetylene mit gerader oder ungerader Zahl n der Acetylene-Einheiten herstellen. Ferner sei darauf hingewiesen, dass sich die Sequenzen theoretisch beliebig fortsetzen lassen. So sollten nach *Schema 5* durch Kettenverlängerung **9** \rightarrow **14** bzw. **10** \rightarrow **16**, Enthalogenierung und Acylierung prinzipiell PP-Pentaacetylene **15** und PP-Hexaacetylene **17** zugänglich sein. Tatsächlich ist uns gelungen, durch Umsetzung von **9a** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$) mit 2 mol-equiv. BuLi und nachfolgende Zugabe von **5** die gewünschte Kettenverlängerung **9a** \rightarrow **14a** zu realisieren, doch sind die Ausbeuten mit 10% sehr bescheiden.

Folgende Gründe sprechen jedoch gegen eine beliebige Kettenverlängerung nach *Schema 5*: Einmal sinken die Ausbeuten der (Trichloro-en-inyl)amine **6** (ca. 80%), **9** (ca. 65%), **10** (ca. 25%) und **14** (ca. 10%) mit zunehmender Kettenlänge ab, obwohl die bisher isolierten Verbindungen **6**, **9**, **10**, **14** thermisch recht stabil sind. Dies könnte mit

Schema 5. Synthesepfad für PP-Pentacetylene **15** und PP-Hexaacetylene **17**

einem erschwerten Halogen-Austausch in Perchloro-butenin **5** oder mit einer zunehmenden Instabilität der in Lösung erzeugten oligomeren (Lithio-nyl)amine (vgl. **7**, **8**) in Zusammenhang stehen. Zudem nehmen (mit Ausnahme von **11b**) auch die Ausbeuten der PP-Oligoacetylene mit zunehmender Kettenlänge deutlich ab. Und schliesslich steigt die thermische Instabilität der PP-Oligoacetylene in der Reihe **4** < **11** < **13** derart stark an, dass z. B. ^{13}C -NMR-Untersuchungen von **11c** nur bei Temperaturen unterhalb von -20° möglich sind.

4. Spektroskopische Eigenschaften von 'Push-Pull'-Oligoacetylenen. – Die Struktur der isolierten PP-Oligoacetylene wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen (vgl. *Tab.*). Insbesondere folgt aus den Massenspektren die Summenformel, und das Hauptfragmentierungsmuster der Ester **1b**, **4b**, **11b** und **13b** (beginnend mit $M - 31$) sowie der Ketone **1c**, **4c**, **11c** (beginnend mit $M - 15$) ist sehr plausibel. Die ^1H -NMR-Spektren

Tabellc. Spektroskopische Daten ausgewählter 'Push-Pull'-Oligoacetylene

Nr.	$n^a)$	MS ^{b)}	IR ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ [cm^{-1}])	UV (λ_{max} (ϵ))
1b	1	169 (M^+) 138	2212s ^{c)}	249 (13100) ^{d)}
4b	2	193 (M^+) 162	2200s ^{c)}	218 (22890) ^{d)} 314 (9560) ^{e)}
11b	3	217 (M^+) 186	2157s ^{c)} 2105m	251 (69670) ^{d)} 348 (5660) ^{e)}
13b	4	241 (M^+) 210	2200m ^{f)} 2170m-s 2150m-s 2105s	231 (77590) ^{d)} 286 (67720) 370 (7860) ^{e)}
1c	1	153 (M^+) 138	2170s ^{c)}	274 (19780) ^{d)}
4c	2	177 (M^+) 162	2185s ^{c)} 2130w	214 (20380) ^{d)} 326 (10980) ^{g)}
11c	3	201 (M^+) 186	2200m ^{e)} 2140s 2095m-s	252 (34600) ^{d)} 354 (7500) ^{e)}

^{a)} Zahl der Acetylen-Einheiten. ^{b)} M^+ , Hauptfragment. ^{c)} CCl_4 . ^{d)} MeCN. ^{e)} Breite Bande mit Feinstruktur und Ausläufer. ^{f)} CHCl_3 . ^{g)} Breite Bande mit Ausläufer.

sind nicht sehr instruktiv, beweisen jedoch die Anwesenheit der entsprechenden Donator- und Akzeptor-Gruppen. In den ^{13}C -NMR-Spektren ist die Zuordnung der quartären Acetylen-C-Atome bereits bei den PP-Diacetylenen **4** schwierig [18], jedoch bei den Oligomeren **11** und **13** ohne Markierungsexperimente unmöglich⁷⁾. Da die ^{13}C -NMR-Signallagen Ladungsdichteefekte wiedergeben, wäre eine Zuordnung zur Abklärung der Frage von Interesse, ob der 'Push-Pull'-Effekt mit der Zunahme von n abfällt.

In den IR-Spektren fallen die meist intensiven Banden im Bereich der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Streckschwingungen auf (Tab.), wobei die maximale Zahl der Banden der Zahl n der Acetylen-Einheiten entspricht. Die Verlängerung des Konjugationssystems macht sich in den UV-Spektren wie erwartet in einer deutlichen bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Bande bemerkbar. Diese Bande zeichnet sich bei PP-Triacetylenen **11** und PP-Tetraacetylenen **13** durch eine deutliche Feinstruktur aus, ferner erstreckt sich ein Ausläufer bis gegen 500 nm.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.234-0.84 und 2.003-0.86) sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Die Spektren wurden auf folgenden Geräten registriert. UV: Perkin-Elmer 554. IR: Perkin-Elmer 399B. NMR: Varian EM 360L, Varian XL-100, Bruker AM 400. MS: Varian MAT CH 5-DF. Alle Reaktionen wurden in abs. Solventien und mit abs. Reagenzien in einem ausgeheizten 50-, 100- oder 250-ml-Dreihalsrundkolben mit Tieftemperatur-Thermometer, Inertgas-Überleitung und Septum unter Ar durchgeführt. Ausführliche experimentelle Angaben vgl. [3].

2. PP-Acetylene 1. 2.1. 3-Morpholinopropionsäure-methylester (**1b**). Bei -30° werden zu 410 mg (3,69 mmol) 4-Ethynylmorpholin (**2b**) [21] in 40 ml THF mittels Spritze während 10 min 2,46 ml (3,79 mmol = 1,03 mol-equiv.) BuLi (1,54M in Hexan) getropft. Man rührt 30 min bei -30° , gibt mit einer Spritze in einem Guss 0,70 g (7,4 mmol) ClCOOMe zu und lässt 90 min bei RT. ausreagieren. Das Lsgm. wird bei -20° abgedampft, der Rückstand 3mal aus MeOH (RT./ -60°) umkristallisiert und das farblose Produkt i. HV. getrocknet: 0,35 g (56%) **1b**. Zers. $83-84^\circ$. UV (MeCN): 249 (13000), Ausläufer bis 320. IR (CCl_4/CS_2): 2965w-m, 2945w-m, 2920w-m, 2855m, 2250m, 2212vs, 1701vs, 1457w-m, 1447m, 1416w-m, 1370m, 1359m, 1330w, 1300w, 1268s, 1191m-s, 1157s, 1147s, 1117s, 1068w-m, 1031m-s, 979m, 917w, 870m, 841w, 740m, 622w, 576w. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, D_6 Aceton): 3,60–3,82 (m, 4 H); darin 3,61 (s, 3 H); 3,15–3,40 (m, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25,2 MHz, CDCl_3): 155,7 (s); 97,6 (s); 65,9 (t); 62,3 (s); 51,7 (t); 50,8 (q). MS: 170 (6), 169 (83, M^+), 144 (5), 139 (9), 138 (80), 114 (7), 112 (20), 111 (100), 110 (6), 94 (89), 86 (29), 85 (7), 84 (10), 82 (11), 81 (29), 80 (57), 71 (6), 70 (10), 68 (87), 67 (9), 66 (6), 59 (22), 57 (40), 56 (37), 55 (16), 54 (20), 53 (37), 52 (30), 51 (6), 45 (39), 44 (15), 43 (26), 42 (100), 41 (22), 40 (11), 39 (46), 32 (12), 31 (15), 30 (7), 29 (12), 28 (45), 27 (33), 26 (5), 18 (100), 17 (16), 15 (17). HR-MS: 169,0739 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3$, M^+ ; ber.: 169,0747).

2.2. 4-Morpholinobut-3-in-2-on (**1c**). Bei -40° werden zu einer Lsg. von 2,23 g (20,1 mmol) 4-Ethynylmorpholin [21] in 75 ml Et_2O während 30 min 14 ml (20,4 mmol = 1,02 mol-equiv.) BuLi (1,46M in Hexan) getropft. Man rührt 1 h bei -30° , gibt in einem Guss 6,15 g (60,3 mmol) Ac_2O zu und rührt die gelbe Suspension 2 h bei -30° und 1 h bei RT. Nach der Filtration wird das Lsgm. bei -20° abgedampft und der blassgelbe Rückstand 3mal aus MeOH (RT./ -78°) umkristallisiert: 1,51 g (49%) farblose Kristalle **1c**. Schmp. $77-78^\circ$ (Zers.). UV (MeCN): 215 (4530), 274 (19780), Ausläufer bis 340. IR (CCl_4/CS_2): 2960w-m, 2915w-m, 2895w-m, 2850m, 2460w, 2170s, 2070w, 1647s, 1456w, 1445m, 1359m, 1299w, 1260m, 1146m-s, 1117m-s, 1100w, 1067w, 1023m, 1010w, 961m-s, 917w, 812m, 669w-m, 571w, 534w. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 3,67–3,91 (m, 4 H), 3,22–3,47 (m, 4 H), 2,23 (s, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3): 182,48; 104,47; 74,72; 65,99; 51,16; 31,30. MS: 154 (4), 153 (41, M^+), 139 (8), 138 (100), 95 (5), 94 (74), 80 (23), 68 (53), 67 (7), 66 (6), 54 (9), 53 (16), 52 (24), 45 (16), 43 (36), 42 (31), 41 (12), 40 (7), 39 (35), 32 (14), 29 (10), 28 (60), 27 (31), 26 (9), 18 (73), 17 (12), 15 (6). HR-MS: 153,0797 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$; M^+ ; ber.: 153,0799).

3. PP-Diacetylene 4. S. [18].

⁷⁾ Versuche zur Synthese von ^{13}C -markierten PP-Oligoacetylenen sind im Gang.

4. PP-Triacetylene 11. – 4.1. *N-Methyl-N-(5,6,6-trichlorohex-5-en-1,3-diin-1-yl)anilin (9a)*. Zu einer Lsg. von 2,143 g (16,34 mmol) *N-Ethynyl-N-methylanilin (2a)* [22] in 35 ml THF werden bei -30° 10,3 ml (16,48 mmol = 1,01 mol-equiv.) BuLi (1,60M in Hexan) getropft. Die gelbe Lsg. wird 1 h bei -30° gerührt, dann auf -60° gekühlt und tropfenweise mit einer Lsg. von 3,123 g (16,5 mmol) *1,1,2,4-Tetrachlorobut-1-en-3-in (5)* in 10 ml THF versetzt. Die dunkelbraune Suspension wird je 2 h bei -60° bzw. RT. gerührt und dann i. RV. eingengt. Der braune Rückstand wird mit Pentan/Et₂O 30:1 über 100 g Al₂O₃ (neutral III) chromatographiert, das intensiv gelbe Eluat i. RV. bei RT. eingedampft. Umkristallisation des gelbbraunen Rückstandes aus Pentan (Rückfluss/ -20°) ergibt 3,049 g (66%) gelbe Kristalle von **9a**. Schmp. 77–77,5°. UV (MeCN): 224 (23450), 265 (35170), 274 (38550), 307 (9770), 324 (13160), 347 (15100), Ausläufer bis 400. IR (CHCl₃/CS₂): 2935w, 2910w, 2200s, 1803w, 1597m, 1555w, 1494m-s, 1479w-m, 1427w, 1403m-s, 1320w, 1270w, 198w-m, 1110w-m, 1033w, 945w-m, 876w, 824w-m, 764w-m, 742m, 680w-m, 659w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 7,68–6,88 (m, 5 H); 3,37 (s, 3 H). MS: 283/285/287/289 (49/47/15/1, M⁺), 268/270 (5/5), 248/250/252 (24/15/2), 233/235/237 (42/27/5), 213/215 (21/7), 207/209/211 (23/15/2), 198/200 (15/5), 158 (5), 137 (5), 121 (6), 89 (6), 78 (7), 77 (100), 51 (44), 36 (5).

4.2. *7-(N-Methylanilino)hepta-2,4,6-triinsäure-methylester (11a)*. Zu einer Lsg. von 740 mg (2,60 mmol) **9a** in 20 ml THF werden bei -78° langsam 3,6 ml (5,76 mmol = 2,2 mol-equiv.) BuLi (1,60M in Hexan) getropft. Die dunkelbraune Suspension wird 2,5 h bei -78° gerührt und dann bei -78° in einem Guss mit 0,3 ml ClCOOMe versetzt. Nach 90 min Rühren bei -78° wird bei -30° i. RV. eingedampft, der braune Rückstand in wenig CH₂Cl₂ gelöst und bei -14° (Kryomat) mit Pentan/Et₂O 1:1 über 30 g Al₂O₃ (neutral III) chromatographiert. Die zitronengelbe Zone wird i. RV. bei -30° eingengt, der Rückstand aus Pentan/Et₂O 3:1 (RT./ -20°) umkristallisiert: 157,2 mg (26%) gelbe Kristalle von **11a**. Schmp. 76–78° (Zers.). UV (MeCN): 208 (49370), 214 (50070), 262 (35920), 310 (10990), 334 (11480), 352 (12250), 374 (10560), Ausläufer bis 490. IR (CHCl₃/CS₂): 2955w, 2395w, 2210w-m, 2150s, 2110m, 1705m-s, 1596m, 1515w, 1495m-s, 1430w-m, 1415w-m, 1306m, 1289m-s, 1278m-s, 1240s, 1191w, 1161m-s, 1107w-m, 1080w, 1034w, 1019w, 994w, 955w, 882w, 755w-m, 748m, 686w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 7,63–6,92 (m, 5 H); 3,78 (s, 3 H); 3,37 (s, 3 H). ¹³C-NMR (25,2 MHz, (D₆)Aceton⁸): 153,2 (s); 142,2 (s); 130,1 (d); 123,7 (d); 115,7 (d); 81,8 (s); 72,0 (s); 71,2 (s); 71,0 (s); 67,5 (s); 59,1 (s); 53,8 (q); 39,1 (q). MS: 237 (70, M⁺), 206 (16), 194 (8), 192 (7), 191 (25), 180 (12), 179 (84), 178 (22), 166 (7), 164 (19), 163 (24), 153 (5), 152 (5), 151 (24), 138 (20), 137 (10), 101 (7), 89 (8), 87 (7), 86 (9), 78 (7), 77 (100), 75 (5), 74 (8), 63 (5), 51 (33), 50 (14).

4.3. *N-(5,6,6-Trichlorohex-5-en-1,3-diin-1-yl)morpholin (9b)*. Zu einer Lsg. von 0,62 g (5,59 mmol) **2b** [21] in 50 ml THF werden bei -30° aus einer Spritze 3,8 ml (5,85 mmol = 1,05 mol-equiv.) BuLi (1,54M in Hexan) zugegeben. Man rührt 1 h bei RT., kühlt auf -60° und gibt tropfenweise 1,06 g (5,63 mmol) **5** in 5 ml THF zu. Die braunschwarze Suspension wird 2 h bei -60° und 2 h bei RT. gerührt, über wenig Al₂O₃ (neutral III) filtriert und i. RV. eingengt. Man chromatographiert mit Et₂O über 50 g Al₂O₃ (neutral III). Die gelbe Zone wird i. RV. eingengt und 2 h i. HV. getrocknet: 0,96 g (65%)⁹ gelbe Kristalle. Schmp. 86–88° (Zers.). UV (MeCN): 230 (27900), 259 (36100), 316 (8800), 336 (9300), 380–390 (sh), Ausläufer bis 420. IR (CCl₄/CS₂): 2965w, 2920w, 2895w, 2855w, 2102s, 1415w, 362w, 1268w-m, 1263w-m, 1168w, 1118w-m, 1027w, 872w-m, 838w, 670w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 3,62–3,91 (m, 4 H); 3,14–3,37 (m, 4 H). ¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃): 126,68; 113,21; 92,91; 85,72; 72,66; 65,70; 50,99; 50,77. MS: 264/266/268/270 (12/11/3/1), 263/265/267/269 (100/100/32/3, M⁺), 228/230/232 (33/21/2), 206/208/210 (7/7/1), 205/207/209/211 (21/21/7/0,5), 200 (5), 198 (7), 171/173/175 (10/5/1), 170/172/174 (29/20/3), 157/159/161 (10/7/1), 156/158/160 (18/13/2), 136 (8), 135/137 (15/4), 134 (13), 122 (5), 121 (14), 109 (7), 100 (16), 99 (8), 86 (8), 85 (9), 84 (5), 57 (24), 56 (9), 55 (13), 45 (26), 44 (9), 43 (22), 42 (55), 41 (10), 36 (7), 29 (14), 28 (26), 27 (22), 18 (26), 15 (7). HR-MS: 262,9672 (C₁₀H₈Cl₃NO, M⁺, ber. 262,9679).

4.4. *7-Morpholinohepta-2,4,6-triinsäure-methylester (11b)*. Zur dunkelgelben Lsg. von 1,26 g (4,79 mmol) **9b** in 23 ml THF werden bei -65° langsam 6,8 ml (10,6 mmol = 2,2 mol-equiv.) BuLi (1,56M in Hexan) getropft. Man rührt 5 h bei -65° , gibt dann in einem Guss 0,7 ml (9,02 mmol) ClCOOMe zu und rührt weitere 2 h bei -65° . Die gelbbraune Lsg. wird bei -25° i. RV. eingengt, der dunkle Rückstand in wenig CH₂Cl₂ gelöst und bei -20° mit Pentan/Et₂O 1:1 über 70 g Al₂O₃ (neutral III) chromatographiert. Die gelbe Fraktion wird aufgefangen, i. RV. eingengt und i. HV. getrocknet: 0,53 g (51%) gelbe Kristalle von **11b**, die sich bei 57° zersetzen. UV (MeCN): 209 (33870), 218 (31030), 251 (69670), 272 (31330), 294 (4240), 308 (4690), 327 (5140), 348 (5660), 372 (4600), Ausläufer bis 490. IR (CCl₄/CS₂): 2958w, 2905w, 2845w, 2157s, 2105m, 1708m-s, 1649w, 1456w, 1446ww, 1429w-m, 1358w-m, 1301w-m, 1289w-m, 1256w, 1221s, 1130w, 1114w-m, 1022w, 970w-m, 871w, 768w, 738w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 3,61–3,86 (m, 4 H); darin 3,76 (s, 3 H); 3,15–3,38 (m, 4 H). ¹³C-NMR (100,2 MHz, CDCl₃): 153,28; 85,95; 73,38; 71,35; 69,41; 65,87; 65,60; 54,43; 52,89; 50,32. MS: 218 (12), 217 (98, M⁺), 186 (24), 174 (5), 160 (12), 159

⁸) Da viele Signale doppelt auftreten, ist die Existenz zweier Konformerer denkbar.

⁹) 70% nach dem Verfahren in [20].

(100), 129 (7), 128 (19), 116 (7), 115 (5), 114 (14), 102 (12), 101 (24), 100 (14), 99 (7), 89 (5), 88 (10), 87 (12), 86 (17), 77 (5), 75 (7), 74 (7), 50 (5), 45 (10), 44 (5), 43 (12), 42 (17), 28 (14), 18 (40), 17 (5). HR-MS: 217,0739 (C₁₂H₁₁NO₃, M⁺; ber.: 217,0731).

4.5. *8-Morpholinoocta-3,5,7-triin-2-on (11c)*. Zu einer Lsg. von 1,37 g (5,18 mmol) **9b** in 25 ml THF und 25 ml Et₂O werden bei –50° mittels Spritze tropfenweise 7,9 ml (11,3 mmol = 2,2 mol-equiv.) BuLi (1,45M in Hexan) zugegeben. Man rührt 2 h bei –30°, kühlt die braunschwarze Suspension auf –65° und fügt in einem Guss 0,77 g (7,5 mmol) Ac₂O zu. Nach 4 h Rühren bei –65° wird bei –20° über wenig (ca. 10 g) Al₂O₃ (neutral III) filtriert. Die gelbe Lsg. wird bei –25° eingeeengt, in ca. 5 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und mit Et₂O über 50 g Al₂O₃ (neutral III) chromatographiert. Die dunkelgelbe Zone wird rasch getrocknet (MgSO₄), filtriert und i. RV. bei –40° eingeeengt, der Rückstand wird aus Pentan/Et₂O 1:1 (0°/–60°) umkristallisiert: 0,20 g (19%) tiefgelbe Kristalle, die sich bei RT. zersetzen. UV (MeCN): 209 (38100), 220 (sh, 34700), 235 (32300), 252 (34600), 284 (7900), 314 (sh, 7400), 354 (7500), 380 (sh, 6500), Ausläufer bei 470. IR (CCl₄/CS₂): 3300w–m, 2960m, 2910m, 2890w, 2850m, 2200m, 2140s, 2095m–s, 1714w, 1662vs, 1409m, 1358m–s, 1289w–m, 1258w–m, 1231w, 1206vs, 1115s, 1065w–m, 1019m–s, 964w–m, 915m, 861m, 613m, 582w–m, 574w–m, 539w. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, –20°): 3,73–3,74 (m, 4 H); 3,26–3,28 (m, 4 H); 2,36 (s, 3 H). ¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃, –20°): 182,85; 87,83; 77,57; 77,41; 74,78; 66,10; 65,60; 54,79; 50,59; 32,19. MS: 201 (2, M⁺), 101 (33), 83 (16), 73 (7), 71 (5), 45 (6), 43 (5), 41 (5), 32 (7), 28 (37), 18 (100), 17 (33).

5. **PP-Tetraacetylene**. – 5.1. *4-(7,8,8-Trichlorooct-7-en-1,3,5-triin-1-yl)morpholin (10b)*. Zu einer Lsg. von 1,083 g (8,01 mmol) *4-(Buta-1,3-dinyl)morpholin (12b)* [18] in 30 ml THF werden bei –30° 5,1 ml (8,16 mmol = 1,02 mol-equiv.) BuLi (1,60M in Hexan) getropft. Die graue Suspension wird 90 min bei –30° gerührt, auf –60° gekühlt und tropfenweise mit einer Lsg. von 1,61 g (8,50 mmol) **5** in 3 ml THF versetzt. Die dunkelbraune Suspension wird 3 h bei –10° und 1 h bei RT. gerührt, durch *Celite* filtriert und i. RV. eingedampft. Der schwarzbraune Rückstand wird in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und mit Et₂O/Pentan 1:1 über 50 g Al₂O₃ (neutral III) chromatographiert. Das gelbe Eluat wird aufgefangen und i. RV. eingeeengt. Umkristallisation des Rückstandes aus Et₂O/Pentan 1:10 (Rückfluss/–20°) ergibt 647 mg (28%) gelborange Kristalle von **10b**. Schmp. 91–92° (Zers.). UV (MeCN): 250 (38030), 262 (53640), 278 (45460), 290 (55460), 334 (8180), 359 (8790), 386 (7580), Ausläufer bis 420. IR (CHCl₃/CS₂): 2970w, 2920w, 2850w–m, 2190m–s, 2140s, 2100m–s, 1804w, 1575w–m, 1553w, 1444m, 1362m, 1295w, 1260w–m, 1202m–s, 1114m–s, 1066w, 1014, 990, 935w, 851w–m, 810m, 745w–m, 632w–m. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 3,93–3,50 (m, 4 H); 3,47–3,07 (m, 4 H). ¹³C-NMR (25,2 MHz, CDCl₃): 129,31; 112,60; 87,39; 85,16; 74,68; 70,26; 65,69; 65,27; 53,77; 50,76. MS: 288/290/292 (12/11/3), 287/289/291/293 (100/95/31/3, M⁺), 252/254/256 (24/20/2), 233 (10), 232 (7), 231 (28), 230 (9), 229 (27), 224 (11), 222 (11), 217 (12), 215 (5) 210 (7), 208 (10), 204 (7), 202 (5), 198 (8), 197 (12), 196 (33), 195 (16), 194 (47), 189 (11), 188 (12), 187 (19), 184 (7), 183 (12), 182 (29), 181 (16), 180 (44), 175 (7), 173 (18), 168 (5), 162 (8), 161 (18), 160 (17), 159 (44), 158 (17), 154 (12), 153 (5), 152 (9), 148 (5), 147 (18), 146 (14), 145 (46), 138 (16), 135 (8), 134 (8), 133 (23), 132 (11), 131 (5), 126 (5), 125 (9), 124 (40), 123 (24), 121 (7), 120 (5), 119 (12), 111 (10), 110 (38), 108 (19), 98 (8), 97 (18), 96 (15), 95 (5), 86 (5), 85 (10), 84 (24), 80 (8), 74 (7), 73 (5), 62 (10), 61 (10), 60 (8), 57 (16), 56 (10), 55 (12), 45 (23), 44 (9), 43 (19), 42 (30), 39 (7).

5.2. *9-Morpholinonona-2,4,6,8-tetrainsäure-methylester (13b)*. Zu einer Lsg. von 378 mg (1,31 mmol) **10b** in 20 ml THF werden tropfenweise 1,8 ml (2,88 mmol = 2,2 mol-equiv.) BuLi (1,60M in Hexan) gegeben. Die dunkelbraune Suspension wird 4 h bei –78° gerührt und dann in einem Guss mit 0,2 ml ClCOOMe versetzt. Nach 2 h Rühren bei –78° wird das Lösungsmittel bei –30° i. RV. entfernt. Der braune Rückstand wird in wenig CH₂Cl₂ gelöst und mit Et₂O/Pentan 5:1 bei –14° (Kryomat) über 30 g Al₂O₃ (neutral III) chromatographiert. Das gelborange Eluat wird bei –30° i. RV. eingedampft, der Rückstand aus Et₂O/Pentan 1:1 umkristallisiert (RT./–60°): 60,4 mg (19%) gelborange Kristalle. Schmp. 67–68° (Zers.). UV (MeCN): 223 (71930), 231 (77590), 240 (65030), 255 (51310), 272 (62760), 286 (67720), 326 (6550), 352 (7660), 370 (7860), 390 (7724), 422 (5450), Ausläufer bis 560. IR (CHCl₃/CS₂): 2965w, 2940w, 2910w, 2900w, 2850w, 2200m, 2170m–s, 2150m–s, 2105s, 1707m–s, 1570m, 1442m, 1433m–s, 1361w–m, 1340m, 1299w–m, 1247m, 1194m, 1168s, 1114w–m, 1064w, 1045w, 1013w, 924w, 852w, 740w, 618w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 3,57–3,82 (m, 4 H); darin 3,78 (s, 3 H); 3,10–3,33 (m, 4 H). ¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃): 153,12; 84,12; 72,22; 70,35; 68,24; 67,37; 67,16; 65,71; 62,70; 55,12; 53,54; 50,13. MS: 241 (M⁺), 210, 183¹⁰⁾.

6. **PP-Pentaacetylen-Vorstufe**. – *N-Methyl-N-(9,10,10-trichlorodec-9-en-1,3,5,7-tetraïn)anilin (14a)*. Zu einer Lsg. von 719 mg (2,53 mmol) **9a** in 25 ml THF werden bei –78° 3,5 ml (5,60 mmol = 2,2 mol-equiv.) BuLi (1,60M in Hexan) getropft und nach 4 h Rühren bei –78° tropfenweise mit 0,63 g (3,32 mmol) **5** in 1 ml THF

¹⁰⁾ Wegen der Instabilität von **13b** waren andere MS-Piks nicht reproduzierbar.

versetzt. Die braunschwarze Suspension wird 3 h bei -78° und 1 h bei RT. gerührt, durch *Celite* filtriert und i. RV. bei RT. eingeengt. Der schwarze Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Pentan/ Et_2O 3:1 über Al_2O_3 (neutral III) chromatographiert. Die orange Zone wird i. RV. eingeengt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert (Rückfluss/ -20°): 84,2 mg (10%) rot-orange Kristalle von **14a**. Schmp. $82-84^{\circ}$. UV (MeCN): 215 (50000), 250 (46760), 277 (55040), 289 (53960), 312 (52880), 331 (61870), 373 (14390), 401 (17120), 433 (11870), Ausläufer bis 470. IR ($\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$): 2930w, 2195m-s, 2170m, 2135w-m, 2100s, 1804w-m, 1597m-s, 1568w-m, 1495s, 1445w-m, 1418m, 1327w-m, 1312w, 1295w, 1250w-m, 1180w, 1158w, 1096m-s, 1032w-m, 993w, 955w-m, 882w, 836w, 781w-m, 748m, 700w-m, 686w-m, 600w. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 7,63–6,87 (m, 5 H); 3,33 (s, 3 H). MS: 331/333/335 (21/21/7, M^+), 316/318 (5/5), 281/283/285 (20/14/2), 261/263 (7/2), 255/257 (6/3), 246/248 (17/5), 204/206 (10/7), 169/171 (17/6), 145 (5), 143 (12), 134 (13), 108 (7), 78 (7), 77 (100), 63 (5), 52 (5), 51 (83), 50 (16), 49 (5), 39 (7), 38 (15), 37 (5), 36 (48), 35 (7).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Galli, M. Neuenchwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1324.
[2] U. Stämpfli, M. Neuenchwander, *Chimia* **1984**, *38*, 157.
[3] A. Bartlome, Dissertation, Universität Bern, 1991.
[4] M. Neuenchwander, U. Stämpfli, *Chimia* **1979**, *33*, 439.
[5] H. G. Viehe, Ynamines, in 'Chemistry of Acetylenic Compounds', Marcel Dekker, New York, 1968; J. Ficini, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1449.
[6] A. Niederhauser, M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1318; H.-J. Gais, T. Lied, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 283; *ibid. Int. Ed.* **1978**, *17*, 267.
[7] M. Neuenchwander, U. Lienhard, H.-P. Fahrni, B. Hurni, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2428.
[8] M. Neuenchwander, H.-P. Fahrni, U. Lienhard, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2437.
[9] H.-J. Gais, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 625; *ibid. Int. Ed.* **1978**, *17*, 597.
[10] A. Niederhauser, A. Frey, M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 944; M. Neuenchwander, P. Bigler, *ibid.* **1973**, *56*, 959.
[11] K. Hafner, M. Neuenchwander, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 443; *ibid. Int. Ed.* **1968**, *7*, 459; H.-J. Gais, K. Hafner, M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2641.
[12] U. Lienhard, H.-P. Fahrni, M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1609.
[13] M. E. Kuehne, P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4406; G. Himbert, M. Regitz, *Synthesis* **1972**, 571.
[14] G. Himbert, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 432; *ibid. Int. Ed.* **1979**, *18*, 405; G. Himbert, M. Feustel, M. Jung, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1907.
[15] T. Sasaki, A. Kojima, *J. Chem. Soc., C* **1970**, 476.
[16] U. Stämpfli, M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1427.
[17] A. Roedig, M. Fouré, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2159.
[18] U. Stämpfli, M. Neuenchwander, *Chimia* **1981**, *35*, 336; U. Stämpfli, R. Galli, M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1631; R. Galli, M. Neuenchwander, P. Engel, *ibid.* **1988**, *71*, 1914.
[19] G. Himbert, M. Feustel, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 722; M. Feustel, G. Himbert, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 586.
[20] D. Faul, G. Himbert, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 1466; *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1367.
[21] A. J. Speziale, R. C. Freeman, *Org. Synthesis* **1961**, *41*, 21; J. Ficini, J. Besseyre, A. Krief, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 987.
[22] G. Himbert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2963.